



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0036426

Application Number

출 원 년 월 일 : 2002년 06월 27일  
Date of Application

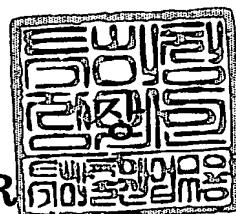
**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

출 원 인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2003 년 06 월 27 일



특 허 청  
COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.06.27
【발명의 명칭】	유기실리케이트 종합체 및 이를 함유하는 절연막
【발명의 영문명칭】	ORGANIC SILICATE POLYMER AND INSULATION FILM COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-042182-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정원
【성명의 영문표기】	KANG, JUNG WON
【주민등록번호】	741102-1010813
【우편번호】	139-230
【주소】	서울특별시 노원구 하계동 극동아파트 2동 306호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문명선
【성명의 영문표기】	MOON, MYUNG SUN
【주민등록번호】	711015-2149517
【우편번호】	302-777
【주소】	대전광역시 서구 둔산2동 샘머리아파트 105동 804호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고민진
【성명의 영문표기】	KO, MIN JIN
【주민등록번호】	640213-1042416

【우편번호】 305-340  
 【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 5동 304호  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 강귀권  
 【성명의 영문표기】 KANG, GWI GWON  
 【주민등록번호】 750725-1063734  
 【우편번호】 157-013  
 【주소】 서울특별시 강서구 화곡3동 1036-19호  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 신동석  
 【성명의 영문표기】 SHIN, DONG SEOK  
 【주민등록번호】 700129-1140621  
 【우편번호】 138-240  
 【주소】 서울특별시 송파구 신천동 시영아파트 48동 207호  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 남혜영  
 【성명의 영문표기】 NAM, HAE YOUNG  
 【주민등록번호】 751007-2388219  
 【우편번호】 361-272  
 【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 복대2동 보성아파트 103동 407호  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김영득  
 【성명의 영문표기】 KIM, YOUNG DUK  
 【주민등록번호】 681008-1055318  
 【우편번호】 305-390  
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 청구아파트 101동 904호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 최병규  
 【성명의 영문표기】 CHOI, BUM GYU  
 【주민등록번호】 730216-1346113  
 【우편번호】 305-751  
 【주소】 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 311동 204호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 김병노  
 【성명의 영문표기】 KIM, BYUNG RO  
 【주민등록번호】 680928-1018010  
 【우편번호】 305-762  
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 406동 406호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 박상민  
 【성명의 영문표기】 PARK, SANG MIN  
 【주민등록번호】 740603-1409011  
 【우편번호】 301-757  
 【주소】 대전광역시 중구 유천2동 현대아파트 110동 402호  
 【국적】 KR

## 【심사청구】

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	6	면	6,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	9	항	397,000	원
【합계】	432,000			원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 반도체 소자의 저유전 절연막 형성용 조성물에 관한 것으로, 특히 유기 용매에 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기실란화합물, 및 일반 실란화합물 또는 실란올리고머를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조된 유기실리케이트 중합체, 이를 포함하는 반도체 소자의 절연막 형성용 코팅 조성물, 이 조성물에 기공 형성 유기물을 더욱 포함하는 반도체 소자의 절연막 형성용 코팅 조성물, 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막의 제조방법, 및 이 방법에 의해 제조되는 저유전 절연막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조한 유기실리케이트 중합체는 열적 안정성 및 기계적 강도가 우수하며, 이를 포함하는 절연막 형성용 조성물은 반도체 소자의 고속화와 소비 전력량을 감소시킬 수 있고, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 저하시킬 수 있는 저유전 배선 충간 절연막으로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 절연막에 적용하면 얻어지는 막은 상분리 현상을 억제시키고, 유기물은 경화공정 중 열분해하여 기공을 형성함으로써 미세 기공의 조절이 용이하고, 절연성이 우수하며, 막의 밀도를 현저히 낮출 수 있는 효과가 있다.

**【색인어】**

유기실리케이트 중합체, 열분해, 캡핑, 실란화합물, 가수분해 축합물, 절연막, 반도체 소자, 미세 기공, 기계적 물성, 저유전

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

유기실리케이트 중합체 및 이를 함유하는 절연막 {ORGANIC SILICATE POLYMER AND INSULATION FILM COMPRISING THE SAME}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 기계적 특성과 저유전 특성이 우수한 유기실리케이트 중합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기계적 특성과 저유전 특성이 우수한 유기실리케이트 중합체의 제조방법, 이 방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체가 도포되어 경화된 반도체 소자의 저유전 절연막, 및 이를 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

<2> 최근 반도체 소자의 집적도가 증가하면서 소자 내부를 연결하는 도선의 선폭이 급속하게 줄어들고 있으며, 2003년경에는  $0.1 \mu\text{m}$ 의 회로 선폭을 이용한 고밀도의 소자가 개발될 것으로 예상된다.

<3> 일반적으로 반도체 소자의 속도는 트랜지스터의 스위칭 속도와 시그널(signal)의 전달 속도에 비례하고, 시그널의 전달 속도는 배선물질의 저항과 충간 절연막의 정전용량의 곱으로 표시되는 RC 지연(delay)에 의하여 결정된다. 반도체 소자의 집적도가 높아지면 소자내부를 연결하는 금속선간의 폭이 좁아지고, 굵기는 가늘어짐과 동시에 길이는 기하급수적으로 증가하여, 고밀도 칩상의 속도는 스위칭 속도보다는 고밀도 칩상의 RC 지연에 의하여 결정된다. 따라서 고속의 칩을 제조하기 위해서는 저항이 작은 도체

와 유전율이 낮은 절연물질을 사용하여야 한다. 또한 저유전 물질의 사용은 반도체 소자의 속도 증가뿐만 아니라, 소비전력을 낮출 수 있고, 금속 배선 사이의 상호 간섭(cross-talk) 현상을 현저히 감소시킬 수 있는 이점이 있다.

<4> 최근 IBM에서 종래의 알루미늄 배선을 사용하지 않고, 전기 전도도가 높은 구리 배선을 사용하여 20 % 이상의 성능 향상을 보인 반도체 시제품을 출시한 바 있다. 반면에 저유전 물질을 적용한 반도체 소자, 특히 2.5 이하의 유전 상수를 갖는 절연 물질은 적절한 소재 개발의 미비로 상업화에 어려움을 겪고 있다.

<5> 종래의 IC, LSI 등의 반도체 소자의 층간 절연 재료는 유전상수가 4.0인  $\text{SiO}_2$ 가 대부분이며, 저유전 물질로 플루오린이 도핑된 실리케이트( $\text{F-SiO}_2$ )가 일부 소자에 적용되고 있다. 그러나,  $\text{F-SiO}_2$ 의 경우 플루오린의 함량이 6 % 이상일 경우 열적으로 불안정한 상태가 되어 이 방법으로는 유전상수를 3.5 이하로 낮추기 어려운 문제점이 있다. 최근에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 극성이 낮고 열적으로 안정한 여러 가지 유기 및 무기 고분자들이 제시되고 있다.

<6> 저유전 상수를 갖는 유기 고분자는 폴리이미드 수지, 폴리 아릴렌 에테르 수지, 및 아로마틱 하이드로카본 수지 등이 알려져 있다. 이들 유기 고분자들은 대부분 유전상수가 3.2~2.6으로 일반적으로 유리 전이 온도가 낮고,  $\text{SiO}_2$ 에 비해 기계적 강도가 현저히 떨어지고 선팽창 계수가 높다는 문제점이 있다. 이같이 낮은 열적 안정성과 탄성을 및 높은 선팽창 계수를 가지는 유기 고분자는 소자 또는 배선판의 신뢰성을 저하시킬 수가 있다.

<7> 최근에는 유기 고분자의 열적 안정성 문제를 해결하기 위하여 알록시실란계 화합물을 이용한 유기실리케이트 중합체 개발이 최근에 진행중이다. 이 방법은 유기 실란을

가수분해, 축합반응시킨 후 경화 공정을 통하여 유기 실리케이트 막을 형성하는 방법이다. 이러한 재료로서 메틸 또는 수소 실세스 퀴옥산은 450 °C에서 열적으로 안정하다. 그러나, 상기 폴리 실세스 퀴옥산의 유전 상수 또한 2.7 이상의 비교적 높은 유전 상수를 갖으며 기계적 특성도 충분치 않다는 문제점이 있다.

<8> 최근 비유전율 2.5~3.0의 상기 폴리머, 유기실리케이트 고분자 등은 이들이 가지는 여러 문제점에도 불구하고 상용화 단계에 있으며, 향후 필요로 하는 비유전율 2.5 이하의 초저유전 물질에 대한 연구가 진행 중이다. 2.5 이하의 저유전 물질로는 불소 함유 수지와 다공질 막 등이 제안되고 있으나, LSI의 충간 절연막으로서 충분한 특성을 갖는 재료는 개발되고 있지 않는 것이 현재의 상태이다. 불소수지는 2.0 정도의 저유전율을 갖으나, 열분해온도가 400 °C이하이기 때문에, 현재의 반도체 공정 온도에서는 충분치 않은 문제점이 있다. 따라서 2.5~3.0의 저유전 물질에 기공을 도입하는 다공질 막이 비유전율 2.5 이하를 구현하는 기술으로서 주목받고 있다. 다공질 막을 형성하는 종래기술로는 미국특허 제 5,700,844호의 고분자 프리커서와 폴리머 입자를 분산시켜 고분자 프리커서를 경화시킨 후, 폴리머 입자를 고온에서 2차 가열하여 제거하는 공정으로 다공질 막을 형성하는 방법이 있다. 그러나, 이 방법은 기공 형성을 위하여 폴리머 입자를 사용함으로써 수 나노의 작은 기공을 형성하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한 문헌(Adv. Mater. 1998, Vol. 10, No. 13, 1049)에는 유기실리케이트 중합체와 열분해 가능한 고분자를 분산시키고, 유기실리케이트를 일정 온도에서 경화시켜 상분리시키고, 고온에서 2차 가열하여 유기고분자를 제거함으로서 다공성 초유전체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 유기실리케이트 고분자의 하이드록시 관능기와 유기 고분자의 상호 작용에 의하여 상분리 정도가 결정되는데, 유기실리케이트의 관능기가 건조

공정 및 경화공정 중에 축합반응으로 인하여 관능기가 급격히 감소하여 상분리의 제어가 어렵고, 심한 경우에는 불투명한 막이 형성될 수 있다는 문제점이 있다.

<9> 미국특허 제 6,126,733호는 기공 형성을 위하여 유기고분자 대신 고 비점의 용매를 사용하였다. 상기 방법은 경화반응을 거치는 동안에 고 비점의 용매가 나노 크기로 상분리되고, 2차 경화반응을 거치는 동안에 고 비점의 용매가 증발하여 기공을 형성하는 방법이다. 그러나, 상기 방법은 젤화 과정 중 고 비점 용매의 상분리 현상과 막형성의 공정 제어가 어려운 문제점이 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 반도체 소자의 고속화와 소비전력량을 감소시킬 수 있고, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 저하시킬 수 있는 저유전 배선 층간 절연막으로 사용할 수 있는 저유전 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 상기의 저유전 물질을 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법, 이를 이용하여 기공 형성이 용이한 반도체 소자의 절연막 형성용 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 또다른 목적은 상기의 기공 형성이 용이한 절연막 형성용 코팅 조성물을 적용한 저유전 절연막의 제조방법, 및 이로부터 제조되어 미세 기공의 조절이 용이하고, 절연성이 우수할 뿐만 아니라, 막의 밀도를 현저히 낮출 수 있는 저유전 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

<13> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기실리케이트 중합체의 제조방법에 있어서, 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기실란화합물, 및 실란화합물 또는 실란 올리고머를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합 반응시키는 단계를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법을 제공한다.

<14> 또한 본 발명은 상기 방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체를 포함하는 반도체 소자의 저유전 절연막 형성용 코팅 조성물, 및 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 저유전 절연막을 제공한다.

<15> 구체적으로는, 반도체 소자의 절연막 형성용 코팅 조성물에 있어서,

<16> a) i ) 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기 실란화합물; 및

<17> ii ) 실란화합물 또는 실란 올리고머

<18> 를 포함하는 유기실리케이트 중합체; 및

<19> b) 유기용매

<20> 를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물을 제공한다.

<21> 또한 본 발명은 반도체 소자의 저유전 절연막의 제조방법에 있어서,

<22> a) 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기실 란화합물, 및 실란화합물 또는 실란 올리고머를 포함하는 유기실리케이트

<23> 중합체; 및

<24> ii ) 유기용매

<27> 를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물 용액을 제공하는 단계;

<28> b) 상기 a)단계의 용액을 반도체 소자의 기재에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및

<29> c) 상기 b)단계의 도포되는 절연막을 건조 및 소성하는 단계

<30> 를 포함하는 저유전 절연막의 제조방법 및 이 제조방법으로 제조되는 저유전 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.

<31> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<32> 본 발명자들은 미세 기공의 조절이 용이하고, 저밀도의 절연막을 제조할 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중, 유기용매에 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물, 및 일반 실란화합물 또는 실란올리고머를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조한 유기실리케이트 중합체를 포함하는 절연막 형성용 조성물을 제조한 결과, 상분리 현상을 억제시키고, 유기물은 경화공정 중 열분해하여 기공을 형성하여 저유전 막을 효과적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 이로부터 제조된 절연막이 기공 조절이 용이하고, 절연성이 우수하며, 막의 밀도를 현저히 낮출 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

<33> 일반적으로 기공 형성 물질을 이용한 나노 기공 형성 방법은 매트릭스 수지와 기공 형성 물질과의 상용성에 따라 상분리 정도가 결정되며, 건조반응 및 경화반응 중에 축합반응으로 인하여 유기실리케이트 고분자 수지의 관능기 수가 감소하고 매트릭스의 환경이 변화하여, 미세 환경을 정확하게 제어하기 어렵고 상 분리가 발생 할 수 있다는 문제점이 있다. 본 발명은 기공 형성 방법에 있어서, 열분해가 가능한 유기물 양말단에

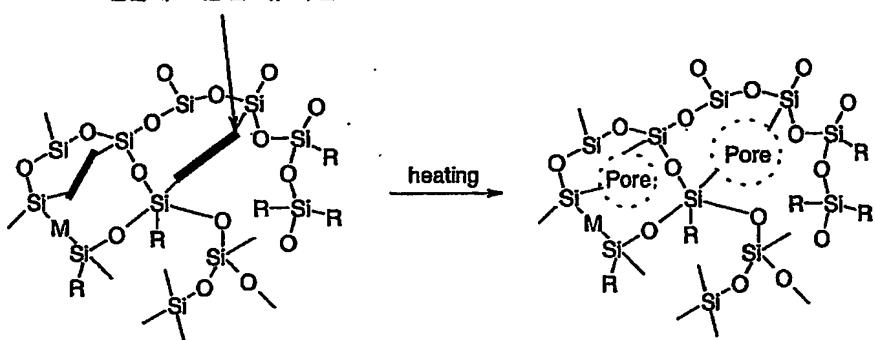
실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물, 및 실란화합물 또는 실란 올리고머를 가수분해 및 축합반응시켜 상용성을 향상시키고, 유기물은 경화공정 중 열분해하여 기공을 형성함으로써 저유전 절연막을 효과적으로 제조할 수 있다.

<35> 본 발명에 사용되는 상기 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물을 포함하는 유기실리케이트 고분자를 이용한 기공형성방법은 하기 반응식 1에 도식적으로 나타내었다.

<36> [반응식 1]

<37>

열분해 가능한 유기물



<38> 상기 실리콘 원자에 공유결합을 하고 있는 유기물은 진공 또는 불활성 기체 분위기에서 450 °C 이하에서 열분해가 가능한 물질이다.

<39> 상기 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물을 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법은 큰 제한이 없으며, 450 °C 이하에서 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물과 실란화합물 또는 실란 올리고머를 가수분해 및 축합반응시켜 중합체를 제조할 수 있다.

<40> 상기 열분해가 가능한 유기실란화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<41> [화학식 1]

<42>  $R_p^1 R_{3-p}^2 Si-L-SiR_q^3 R_{3-q}^4$

<43> 상기 화학식 1의 식에서,

<44>  $R^1$ , 및  $R^3$ 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<45>  $R^2$ , 및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<46> L은 450 °C 이하에서 열분해가 가능한 유기물이고, 에테르화합물, 에스테르화합물, 안하이드라이드화합물, 카보네이트화합물, 아크릴레이트화합물, 에폭시화합물, 이소시아네이트화합물, 또는 아마이드화합물로 구성된 유기 올리고머 또는 폴리머이고,

<47> p, 및 q는 각각 0 내지 2의 정수이다.

<48> 상기 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물과 가수분해 및 축합반응에 사용되는 실란화합물 또는 실란 올리고머는 실리콘, 탄소, 산소, 수소로 이루어진 실란화합물로 큰 제한은 없으며, 예를 들면 하기 화학식 2, 하기 화학식 3, 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 화합물을 사용할 수 있다.

<49> [화학식 2]

<50>  $SiR_x^4 R_{4-x}^5$

<51> 상기 화학식 2의 식에서,

<52>  $R^4$ 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분자쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<53>  $R^5$ 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분자쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<54>  $x$ 는 0 내지 2의 정수이다.

<55> [화학식 3]

<56>  $R_y^6 R_{3-y}^7 Si-M-Si R_z^8 R_{3-z}^9$

<57> 상기 화학식 3의 식에서,

<58>  $R^6$ , 및  $R^8$ 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분자쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<59>  $R^7$ , 및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분자쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<60>  $M$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 폐닐렌이고,

<61>  $y$ , 및  $z$ 는 각각 0 내지 2의 정수이다.

<62> [화학식 4]

<63>  $R_{10}^n \boxed{SiO} \frac{m}{m} R_{2m-n}^{11}$

<64> 상기 화학식 4의 식에서,

<65>  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분자쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<66>  $R^{11}$ 은 하이드록시, 또는 칙쇄 또는 분지쇄 상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<67>  $m$ , 및  $n$ 은 각각 3 내지 10의 정수이다.

<68> 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑된 유기실란화합물, 및 상기 화학식 2, 화학식 3, 및 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 실란화합물 또는 실란 올리고머를 유기용매 존재하 또는 벌크 상태에서 물과 촉매를 가하여 가수분해 및 축중합 반응시키는 방법으로 일정한 분자량의 유기실리케이트 중합체를 얻을 수 있다.

<69> 본 발명의 유기실리케이트 중합체 제조에 사용되는 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3, 및 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 1 종 이상 선택되는 실란화합물의 혼합 순서는 특정한 제한이 없으며, 전체 사용량을 처음부터 모두 혼합한 후 가수분해 및 축합반응을 하여도 좋고, 전체 사용량 중 일정량을 먼저 가수분해 및 축합반응시켜 일정 분자량으로 키운 후, 나머지 량을 첨가하여 추가로 반응시켜도 좋다.

<70> 본 발명의 유기실리케이트 중합체 제조에 사용되는 상기 유기용매는 실란화합물, 물, 및 촉매를 적절히 혼합하거나, 또는 상분리 상태에서 가수분해 및 축합반응에 지장을 초래하지 않으면 큰 제한은 없다. 그 예로는,  $n$ -펜탄,  $i$ -펜탄,  $n$ -헥산,  $i$ -헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 시클로 헥산, 또는 메틸시클로 헥산 등의 지방족 탄화 수소계 용매; 벤젠, 틀루엔, 크실렌, 트리메틸 벤젠, 에틸 벤젠, 또는 메틸 에틸 벤젠 등의 방향족 탄화 수소계 용매; 메틸알콜, 에틸알콜,  $n$ -프로판올,  $i$ -프로판올,  $n$ -부탄올,  $i$ -부탄올, sec-부탄올,  $t$ -부탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 시클로 헥사놀, 메틸시클로 헥사놀, 또는 글리세롤 등의 알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸- $n$ -프로필케톤, 메틸- $n$ -부

틸케톤, 메틸-*i*-부틸케톤, 디에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 또는 아세틸아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로 퓨란, 에틸에테르, *n*-프로필에테르, *i*-프로필에테르, *n*-부틸에테르, 디글라임, 디옥신, 디메틸디옥신, 에틸렌글리콜도노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜-*n*-프로필에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 디프로필에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, *n*-프로필아세테이트, *i*-프로필아세테이트, *n*-부틸아세테이트, 에틸락테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 또는 프로필렌글리콜 디아세테이트 등의 에스테르계 용매; 또는 N-메틸피롤리돈, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N-에틸포름아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디에틸포름아마이드, N-메틸아세트아마이드, N-에틸아세트아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, 또는 N,N-디에틸아세트아마이드 등의 아마이드계 용매 등이 있다.

<71> 상기 가수분해 및 축합반응에 사용된 유기용매들은 반응 후 코팅성에 나쁜 영향을 주는 특정 유기용매, 물, 및 반응 부산물을 모두 또는 일정량 제거한 후 막 형성에 사용할 수 있다. 또한 목적에 따라 반응 후 2차 유기용매를 일정량 첨가하여 막 형성 유기용매로 사용하거나, 2차 유기용매 첨가 후 특정 유기용매, 물, 및 반응 부산물을 제거한

후 막 형성에 사용할 수 있다. 상기 유기용매들은 1 종 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<72> 본 발명에서는 가수분해 및 축합반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 가수분해 및 축합반응에 사용되는 촉매는 산 촉매, 또는 염기 촉매를 사용할 수 있다. 상기 사용 가능한 산촉매로는 큰 제한이 없으며, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플로로아세트산, 옥살산, 말론산, 슬픈산, 프탈산, 푸마르산, 구연산, 말레산, 올레산, 메틸말론산, 아디프산, p-아미노벤조산, 또는 p-톤루엔슬픈산 등이 있다. 상기 사용 가능한 염기 촉매로는 큰 제한이 없으나, 형성된 절연막이 반도체 소자용으로 사용될 경우, 나트륨, 칼륨 등의 반도체 소자에 악영향을 미치는 금속 이온을 포함하지 않는 것이 좋으며, 바람직하게는 암모니아수, 또는 유기 아민을 사용하는 것이다.

<73> 상기 사용가능한 유기 아민으로는 큰 제한이 없으며, 그 예로는 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, N,N-디메틸아민, 트리메틸아민, N,N-디에틸아민, N,N-디프로필아민, 트리프로필아민, 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드, 테트라에틸암모늄하이드로옥사이드, 메틸아미노메틸아민, 메틸아미노에틸아민, 에틸아미노메틸아민, 에틸아미노에틸, 메틸알콜아민, 에틸알콜아민, 프로판올아민, N-메틸메틸알콜아민, N-에틸메틸알콜아민, N-메틸에틸알콜아민, N-에틸에틸알콜아민, N,N-디메틸메틸알콜아민, N,N-디에틸메틸알콜아민, N-메틸디메탄올아민, N-에틸디메탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, 메톡시메틸아민, 에톡시메틸아민, 메톡시에틸아민, 에톡시에틸아민, 아닐린, 디아자비시클로운데센, 피리딘, 피롤, 피페리딘, 콜린, 피롤리딘, 또는 피페라진 등이 있다.

<74> 또한, 무기 염기를 사용할 경우에는 가수분해 및 축합반응 후 금속이온을 모두 제거한 후 코팅 조성물로 사용한다. 상기 산 촉매, 또는 염기 촉매는 1 종 또는 2 종 이상을 동시에 사용할 수 있다.

<75> 상기 촉매의 첨가량은 반응 조건에 따라 조절이 가능하며, 바람직하게는 사용된 총 실란화합물 1 몰에 대해 0.00001 내지 2 몰을 사용하는 것이다. 상기 첨가량이 실란화합물 1 몰 당 2 몰을 초과할 경우에는 낮은 농도에서도 반응 속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 쉽게 겔이 발생할 우려가 있다.

<76> 상기 촉매의 사용방법에 있어서, 조성물을 산 촉매, 또는 염기 촉매를 이용하여 단계적으로 가수분해 및 축합반응 할 수 있다. 일례로, 산으로 가수 분해 및 축합반응을 행한 후 염기로 다시 반응시키거나, 또는 염기로 먼저 가수분해 및 축합반응을 행하고 다시 산으로 반응시킬 수 있다. 또한 산 촉매와 염기 촉매로 각각 반응시킨 후 축합물을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<77> 본 발명에서는 실란화합물의 가수 분해를 위하여 물을 첨가한다. 실란화합물의 가수분해에 사용된 물의 양은 사용된 총 실란화합물의 실리콘 원자 1 몰당 1 몰 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 50 몰이며, 가장 바람직하게는 1.5 몰 이상인 것이다. 물이 1 몰 미만으로 첨가될 경우에는 충분히 가수분해 및 축합반응이 일어나지 않고, 절연막의 기계적 물성을 저하시키는 문제점이 있다. 또한 물의 첨가방법은 단속적 또는 연속적으로 첨가가 가능하며, 이때 촉매는 유기용매 중에 미리 첨가해 있어도 좋고, 물을 첨가할 때 또는 물에 미리 용해 또는 분산시키고 있어도 좋다.

<78> 상기 가수분해 및 축합반응시 반응 온도는 0 내지 100 °C인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 80 °C인 것이다. 이때 얻어지는 가수분해 축합물의 중량평균분자

량은 폴리스틸렌 환산분자량으로 비교하여 500 이상이며, 절연막에 적용시에는 500 내지 1,000,000인 것이 바람직하다.

<79> 본 발명에서 얻어지는 절연막 형성용 코팅 조성물에는 절연막의 밀도를 더욱 낮추기 위하여 기공형성물질을 일정량 첨가해도 좋다. 상기 기공형성물질로는 200 내지 450 °C에서 열분해가 가능한 물질로, 선형 유기분자 또는 폴리머, 크로스링크 유기 폴리머, 하이퍼브렌치드형 유기분자 또는 고분자, 또는 펜드리머 등을 사용할 수 있으며, 절연막 내에서 일정한 크기의 기공을 고르게 분포시키기 위하여 실란화합물에 포함된 열분해 가능한 유기물과 상용성을 갖는 것이 바람직하다. 상기 기공형성물질은 본 발명의 절연막 형성용 코팅 조성물 고형분의 1 내지 60 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2 내지 40 중량%로 포함되는 것이다.

<80> 본 발명에서 얻어지는 절연막 형성용 조성물에는 그 밖의 첨가제로 콜로이드 상태의 실리카, 계면활성제 등의 성분을 그 목적에 맞게 일정량 첨가해도 좋다.

<81> 본 발명의 조성물의 전 고형분의 농도는 2 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%가 절연막의 막 두께와 보전 안정성을 고려하여 적당하다. 여기에서 고형분 농도는 상기 유기용매의 종류 및 사용량에 의하여 조절이 가능하다.

<82> 본 발명의 절연막 형성용 조성물은 실리콘 웨이퍼, SiO<sub>2</sub> 웨이퍼, SiN 웨이퍼, 화합물 반도체 등의 기재에 도포함으로써 형성된다. 절연막의 형성 방법은 스피ноп트법, 침지법, 룰 코트법, 스프레이법 등을 사용할 수 있으며, 이들의 방법을 사용하여 일정 두께의 막을 형성하는 것이 가능하다. 특히, 반도체 장치의 다층회로 층간 절연막을 제조할 경우에는 스피ноп트법을 사용하는 것이 좋다.

<83> 상기 막의 두께는 조성물의 점도와 스픈코우터의 회전 속도를 변화시켜 조절할 수 있으며, 통상적으로 반도체 장치의 다층회로구조의 충간 절연막으로 사용하는 경우에 있어서는 0.1 내지 2  $\mu$ m인 것이 적당하다.

<84> 코팅 후에는 건조공정과 소성(경화)공정을 거쳐 3차원 구조의 유기실리케이트 고분자 절연막을 형성하고, 소성공정을 통하여 유기실리케이트 막을 더욱 경화시킬 수 있다. 건조공정은 통상적으로 프리베이크(pre-bake) 공정과 소프트베이크(soft-bake) 공정을 포함하는 것을 의미한다. 프리베이크 공정 중에 사용한 유기 용매를 서서히 증발시키고, 소프트베이크 공정 중에 관능기의 일정량을 가교시킨 다음, 소성공정 중 잔류 관능기를 최종적으로 반응시킨다. 상기 건조는 30 내지 200 °C의 온도에서, 소성은 200 °C 이상의 온도에서 실시하는 것이 좋으며, 특히 소성온도는 200 내지 500 °C의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.

<85> 건조공정과 소성공정은 연속적으로 일정한 속도로 승온시키면서 실시할 수도 있고, 또한 단속적으로 실시할 수도 있다. 단속적으로 실시할 경우, 건조공정 및 소성공정을 각각 1 분 내지 5 시간 동안 수행하는 것이 적당하다. 이때 가열방법은 핫플레이트, 오븐, 퍼니스 등을 사용할 수 있고, 가열 분위기는 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같은 불활성 기체분위기, 산소함유 기체(예를 들면, 공기 등) 등과 같은 산소 분위기, 진공상태, 또는 암모니아 및 수소를 함유하는 기체분위기 하에서 수행할 수 있다. 상기 가열방법은 건조공정과 소성공정이 모두 같은 가열방법으로 행하여져도 좋고, 각각 다른 방법으로 행하는 것도 가능하다.

<86> 건조공정과 소성공정을 거친 후 필요에 따라 절연막 내부의 하이드록시기 양을 최소화하기 위하여 표면처리를 할 수 있다. 표면처리 방법은 일반적으로 알려진 헥사메틸

디실라잔, 알킬알콕시실란, 또는 알킬아세톡시실란 등과 같은 실릴화 화합물 사용하거나, 또는 수소와 같은 환원 분위기 또는 플루오린 함유 가스 하에서 소성하면 표면처리가 가능하다. 절연막의 실릴화 처리방법은 실릴화 화합물 또는 용매에 희석한 실릴화 화합물에 침지 또는 스펀 코팅시키거나, 실릴화 화합물의 증기 분위기에서 행하는 것이 가능하고, 실릴화 처리 후, 절연막을 100 내지 400 °C에 가열하는 것이 바람직하다.

<87> 이처럼 하여 얻어지는 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 도막의 내크랙성, 도막의 표면 강도가 모두 우수하기 때문에, LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM, D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막, 반도체 소자 표면 코팅막 등의 보호막, 다층 배선 기판의 층간 절연막, 액정표시 소자용의 보호막, 절연 방지막 등의 용도로 사용하기에 좋다.

<88> 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<89> [실시예]

<90> 실시예 1

<91> 먼저 250 mL의 등근 바닥 플라스크에 메틸트리메톡시실란 16 g, 및 테트라메톡시실란 7.16 g을 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 24 g에 용해시킨 후, 교반기로 교반시키면서 514 mg의 말론산이 녹아있는 19.46 g의 중류수를 천천히 가해주었다. 이 반응기의 온도를 60 °C로 올려주어 3 시간 동안 반응시킨 후 상온으로 낮추고, 비스메틸다이메톡시실릴프로필 폴리프로필렌옥사이드 4.26 g이 녹아있는 프로필렌글리콜 메틸에테르

아세테이트 용액 6.4 g과 중류수 2.08 g을 더 가하여 주었다. 그 다음, 상기 용액의 온도를 60 °C로 올려 20 시간 동안 반응시킨 후, 용액을 상온까지 냉각시켰다. 여기에 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 70 g을 첨가하고, 반응 용액으로부터 메틸알콜을 포함한 용매 70 g을 증발시켜 절연막 형성용 코팅 조성물을 수득하였다.

<92> 실시예 2

<93> 상기 실시예 1에서 비스메틸다이메톡시실릴프로필 폴리프로필렌옥사이드 7.60 g이 녹아있는 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 용액 11.4 g과 중류수 3.72 g을 더 가한 후, 용액의 온도를 60 °C로 올려 20 시간 동안 반응시키고, 상온까지 냉각시킨 다음, 여기에 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 80 g을 첨가하고, 반응 용액으로부터 메틸알콜을 포함한 용매 80 g을 증발시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 절연막 형성용 코팅 조성물을 수득하였다.

<94> 비교예 1

<95> 상기 실시예 1에서 비스메틸다이메톡시실릴프로필 폴리프로필렌옥사이드를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 절연막 형성용 코팅 조성물을 수득하였다.

<96> 실험예

<97> (절연막의 제조)

<98> 상기 실시예 1 또는 2, 및 비교예 1에서 수득한 절연막 형성용 코팅 조성물 용액을 각각 실리콘웨이퍼 위에 스펀 코팅하여 박막을 얻고, 질소분위기 하에서 250 °C의 온도로 1 시간 동안, 430 °C의 온도로 1 시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<99> 상기와 같이 제조한 절연막의 유기분자 소멸을 FTIR로 확인하였고, 경화된 필름의 상태를 광학 현미경과 전자 현미경으로 관찰하였으며, 굴절율의 변화를 엘립소미터로 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1과 같다.

<100> 【표 1】

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1
절연막 상태	상분리 없는 투명막	상분리 없는 투명막	상분리 없는 투명막
굴절율 (n)	1.295	1.225	1.385
유전율	2.18	1.89	2.85
탄성율 (GPa)	3.5	1.8	8.2
강도	0.5	0.3	1.2

[주] 굴절율 (n) : 632.8 nm에서 측정한 굴절율  
유전율 : MIS법에 의해 측정

<101> 상기 표 1을 통하여, 본 발명에 따른 실시예 1 또는 2의 절연막은 상분리가 없는 투명막으로, 비교예 1의 절연막과 비교하여 현저히 낮은 굴절율 값을 보여 저밀도 막을 형성하였음을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명에 따라 실란화합물로 캡핑한 유기분자를 적용한 실시예 1 또는 2의 절연막은 비교예 1의 비다공성(nonporous) 막과 비교하여 탄성율, 및 강도가 매우 우수함을 알 수 있었다.

#### 【발명의 효과】

<102> 본 발명에 따라 제조한 유기실리케이트 종합체는 열적 안정성 및 기계적 강도가 우수하며, 이를 포함하는 절연막 형성용 조성물은 반도체 소자의 고속화와 소비 전력량을 감소시킬 수 있고, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 저하시킬 수 있는 저유전 배선 층간 절연막으로 사용할 수 있다. 또한 상기 절연막 형성용 조성물을 절연막에 적용하면 얹어지는 막은 상분리 현상을 억제시키고, 유기물은 경화공정 중 열분해하여 기공을

1020020036426

출력 일자: 2003/7/4

형성함으로써 미세 기공의 조절이 용이하고, 절연성이 우수하며, 막의 밀도를 현저히 낮출 수 있는 효과가 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

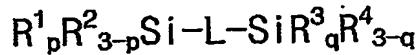
유기실리케이트 중합체의 제조방법에 있어서, 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기실란화합물, 및 실란화합물 또는 실란 올리고머를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시키는 단계를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기실란화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 유기실리케이트 중합체의 제조방법:

## [화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

$R^1$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나

나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

$R^2$ , 및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의

탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

$L$ 은 450 °C 이하에서 열분해가 가능한 유기물이고,

$p$ , 및  $q$ 는 각각 0 내지 2의 정수이다.

## 【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 450 ℃ 이하에서 열분해가 가능한 유기물이 에테르화합물, 에스테르화합물, 안하이드라이드화합물, 카보네이트화합물, 아크릴레이트화합물, 에폭시화합물, 이소시아네이트화합물, 및 아마이드화합물로 구성된 유기 올리고머 또는 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

## 【청구항 4】

제1항에 있어서,

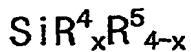
상기 실란화합물 또는 실란 올리고머가 실리콘, 탄소, 산소, 수소로 구성된 실란화합물 또는 실란올리고머인 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

## 【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 실란화합물 또는 실란 올리고머가 하기 화학식 2, 하기 화학식 3, 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 화합물인 유기실리케이트 중합체의 제조방법:

## [화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

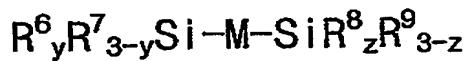
$R^4$ 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 칙쇄 또는 분지쇄상의 탄소수

1 내지 4의 알콕시이고,

x는 0 내지 2의 정수이며,

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

R<sup>6</sup>, 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거

나 불소로 치환된 칙쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R<sup>7</sup>, 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 칙쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

M은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 폐닐렌이고,

y, 및 z는 각각 0 내지 2의 정수이며,

[화학식 4]



상기 화학식 4의 식에서,

R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 칙쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R 11은 하이드록시, 또는 칙쇄 또는 분지쇄 상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, m, 및 n은 각각 3 내지 10의 정수이다.

### 【청구항 6】

반도체 소자의 절연막 형성용 코팅 조성물에 있어서,

- a) i) 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기 실란화합물; 및
  - ii) 실란화합물 또는 실란 올리고머를 포함하는 유기실리케이트 중합체; 및
- b) 유기용매를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물.

### 【청구항 7】

반도체 소자의 저유전 절연막의 제조방법에 있어서,

- a) 열분해가 가능한 유기물 양말단에 실란화합물로 캡핑(capping)된 유기실란화합물, 및 실란화합물 또는 실란 올리고머를 포함하는 유기실리케이트 중합체; 및
  - ii) 유기용매를 포함하는 절연막 형성용 코팅 조성물 용액을 제공하는 단계;
- b) 상기 a) 단계의 용액을 반도체 소자의 기재에 도포하여 절연막을 형성시키는 단계; 및

c) 상기 b) 단계의 도포되는 절연막을 건조 및 소성하는 단계  
를 포함하는 저유전 절연막의 제조방법.

【청구항 8】

제7항 기재의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막.

【청구항 9】

제7항 기재의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막을 포함하는 반도체 소자.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**